

# 無水マレイン酸—酢酸ビニル共重合体の 希薄溶液における特性

相 田 博<sup>\*</sup>・吉 田 武 男<sup>\*\*</sup>・松 山 暁 紘<sup>\*\*\*</sup>

## Dilute Solution Properties of Maleic Anhydride-Vinylacetate Copolymer

Hiroshi AIDA Takeo YOSHIDA Akihiro MATSUYAMA

(Received 6 Oct, 1967)

The intrinsic viscosities for fractionated maleic anhydride-vinylacetate copolymers were measured in tetrahydrofuran and acetone at 30°C. The number average molecular weights and the second virial coefficients were determined in tetrahydrofuran at 30°C by means of an osmotic method.

The results follow the equations:

$$[\eta] = 7.17 \times 10^{-5} \cdot M_n^{0.76} \text{ in tetrahydrofuran}$$

$$[\eta] = 9.32 \times 10^{-6} M_n^{0.94} \text{ in acetone}$$

$$A_2 = 9.11 \times 10^{-3} M_n^{-0.27} \text{ in tetrahydrofuran}$$

The data were furthermore analyzed with aid of the viscosity theory of Stockmayer and Fixman to estimate the unperturbed dimension. The unperturbed dimension of copolymer is found to be smaller than that of polyvinylacetate. This may be due to strong dipole interactions between anhydride groups. The steric factor defined as the ratio of the unperturbed dimension to that corresponding to the free rotation is discussed.

### 1 緒 言

無水マレイン酸は単独重合し難いけれども種々のビニル化合物と容易に共重合する<sup>1)</sup>。これら無水マレイン酸系共重合体は五員環酸無水物基を含むため水溶性となり、たて糸糊剤、分散剤、接着剤などとして工業的に使用されている。水溶液の性質については多くの研究が報告されているが<sup>2)3)4)5)</sup>、有機溶剤中の挙動については研究が少ないように思われる。五員環酸無水物基はシス型に配置しきさ高いため、その量が増すにつれ高分子鎖の可撓性が制約され鎖はより広がった形態をとるであろうと考えられる。他方酸無水物基は大きな双極子能率<sup>6)</sup>(4.16~4.22)をもち、このためその量が増すにつれ分子内相互作用が強められ高分子鎖はより縮まった形態をとるであろうと思われる。この相反する傾向が有機溶媒中の共重合体の挙動を支配するものと考え、われわれは無水マレイン酸—酢酸ビニル共重合体の粘度、分子量、第二ビリアル係数を測定し

てそれらの間の相互関係を求め、Stockmayer-Fixmanの粘度式を用いて溶液特性を検討した。

### 2 試 料

精製した等モルの無水マレイン酸および酢酸ビニルに0.1%のアゾビスイソブチロニトリルを加え窒素置換したガラス封管中で塊状重合を行なった。温度60°C反応時間2時間である。重合物をアセトンに溶かしエーテル中に注入して沈殿させ、沈殿物をエーテルで充分洗滌したのち減圧乾燥した。白色粉末である。次にこの精製物の1%アセトン溶液に石油エーテルを滴下して逐次分別を行ない10区分の試料を得た。

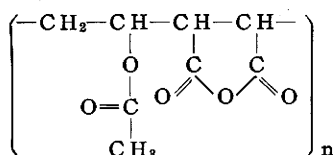
次に各区分につき水—ピリジン1:1混合液を溶媒としカセイカリで滴定して酸価を求め<sup>7)</sup>、共重合体の組成を算出した。これを表1に示す。いづれの区分も無水マレイン酸と酢酸ビニルのモル比がほぼ1:1で交互共重合体とみなされる。したがって化学構造式は

\*教授 \*\*学生(現在信越北学KK) \*\*\*学生(現在日本針布KK)

表1 各区分の組成比

| 区 分 | 酸 価 | 無水マレイン酸—酢酸ビニル<br>モル比 |
|-----|-----|----------------------|
| F 1 | 588 | 1:1.07               |
| F 3 | 586 | 1:1.11               |
| F 5 | 590 | 1:1.07               |
| F 7 | 591 | 1:1.06               |
| F 9 | 593 | 1:1.05               |

次の如くである。



なお試薬および溶剤は常法により<sup>3)</sup>精製して使用した。

### 3 実験方法

粘度測定はウベローデ希釈型粘度計を用いて行ない、運動エネルギー、速度勾配の影響を無視した。温度は $30 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 、溶媒はテトラヒドロフラン(THFと略す)およびアセトンである。

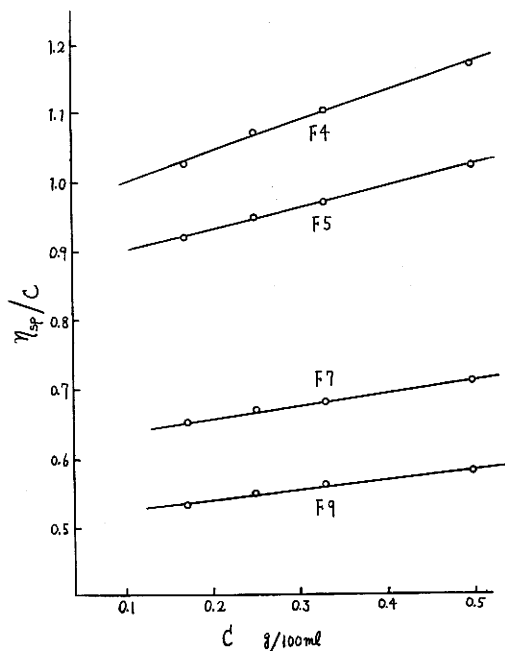
分子量および第二ビリアル係数は浸透圧より求めた。セルとしてGees型を、半透膜としてゲルセロファンを用い、動圧法により浸透圧を測定した。温度は $30 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 、溶媒はテトラヒドロフランである。なおゲルセロファンの溶媒透過性は $3.7 \sim 4.3 \times 10^{-7} \text{cm/sec}$ である。

### 4 実験結果

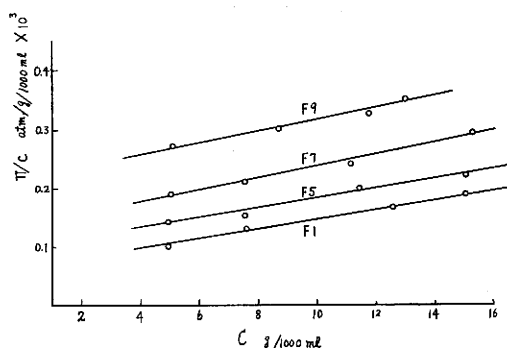
還元粘度 $\eta_{sp}/C$ と濃度 $C$ との一例を図1に、濃度零への外挿より得られた極限粘度 $[\eta]$ を表2に示す。

表2 極限粘度、分子量第二ビリアル係数

| 区分   | THF                 |                           |   |                                    | アセトン                |
|------|---------------------|---------------------------|---|------------------------------------|---------------------|
|      | $[\eta]$<br>100ml/g | $M_n$<br>$\times 10^{-4}$ | $A_2$<br>$\text{cm}^3/\text{g}^2 \times 10^4$ | $A_2M/[\eta]$<br>$\text{cm}^2/100$ | $[\eta]$<br>100ml/g |
| F 1  | 1.456               | 45.2                      | 3.50  | 109                                | 1.915               |
| F 2  | 1.218               | 43.6                      | 2.29  | 82                                 | 1.650               |
| F 3  | 1.153               | 35.5                      | 3.74  | 115                                | —                   |
| F 4  | 1.000               | 30.0                      | 2.69  | 81                                 | 1.336               |
| F 5  | 0.876               | 27.6                      | 3.54  | 112                                | 1.125               |
| F 6  | 0.845               | 21.8                      | 3.18  | 82                                 | 0.906               |
| F 7  | 0.624               | 17.9                      | 3.94  | 113                                | 0.720               |
| F 8  | 0.618               | 16.1                      | 3.54  | 92                                 | 0.721               |
| F 9  | 0.519               | 11.9                      | 4.22  | 97                                 | 0.561               |
| F 10 | 0.385               | 8.9                       | 4.54  | 105                                | 0.379               |

図—1  $\eta_{sp}/C$ と $C$ との関係 ( $30^\circ\text{C}$  THF)

次に浸透圧 $\Pi$ と濃度 $C$ との一例を図2に示す。これより得られた各区分の数平均分子量 $M_n$ および第二ビリアル係数 $A_2$ を表2に示す。

図—2  $\Pi/C$ と $C$ との関係 ( $30^\circ\text{C}$  THF)

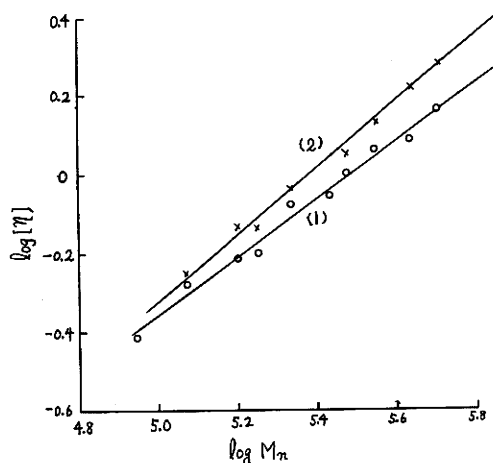
次に極限粘度と分子量との関係を図3に示す。分子量 $9 \sim 45 \times 10^4$ の範囲で最小二乗法により得られた実験式は次の如くである。

$$[\eta] = 7.17 \times 10^{-5} \cdot M_n^{0.76} \quad (\text{THF}) \quad \dots\dots(1)$$

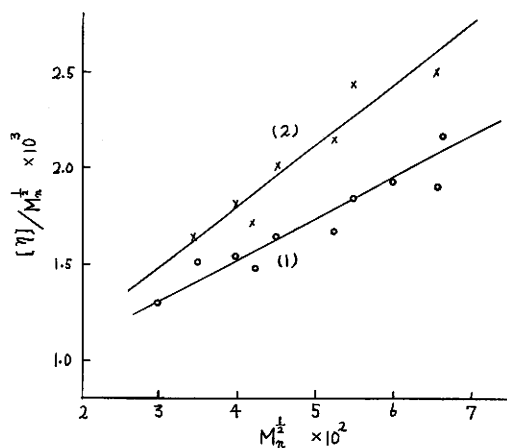
$$[\eta] = 9.32 \times 10^{-6} \cdot M_n^{0.84} \quad (\text{アセトン}) \quad \dots\dots(2)$$

ただし濃度単位は $\text{g}/100\text{ml}$ である。

次に $[\eta]/M_n^{1/2}$ と $M_n^{1/2}$ との関係を図4に示す。ほぼ比例関係が成立し次の実験式が得られた。



(1) THF (2) アセトン  
図-3 極限粘度と分子量



(1) THF (2) アセトン  
図-4  $[\eta]M_n^{1/2}$  と  $M_n^{1/2}$  との関係

$$\frac{[\eta]}{M_n^{1/2}} = 0.63 \times 10^{-3} + 2.23 \times 10^{-6} \cdot M_n^{1/2} \quad (\text{THF}) \quad \dots\dots(3)$$

$$\frac{[\eta]}{M_n^{1/2}} = 0.56 \times 10^{-3} + 3.09 \times 10^{-6} \cdot M_n^{1/2} \quad (\text{アセトン}) \quad \dots\dots(4)$$

次に第二ビリアル係数と分子量との関係を図5に示す。

第二ビリアル係数  $A_2$  は  $M$  とともに減少し次の実験式が成立する。

$$A_2 = 9.11 \times 10^{-8} \cdot M_n^{-0.27} \quad \dots\dots(5)$$

さらに  $A_2 M_n^{1/2}$  と  $M_n^{1/2}$  との間にも図6に示すように

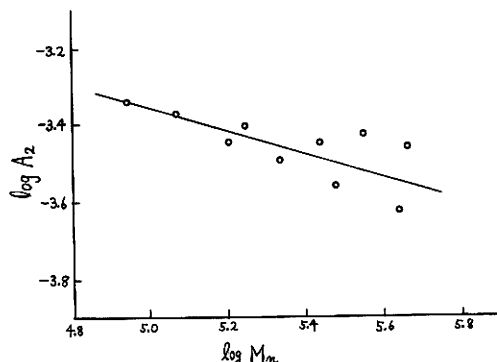


図-5  $A_2$  と  $M_n$  との関係 (THF)

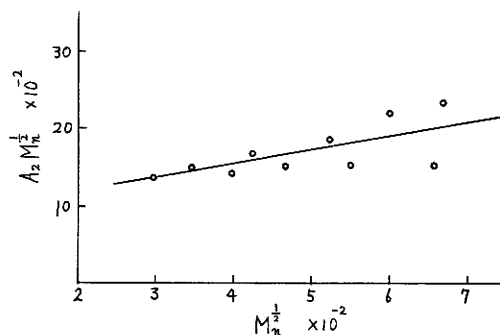


図-6  $A_2 M_n^{1/2}$  と  $M_n^{1/2}$  との関係 (THF)

比例関係が成立する。ばらつきがみとめられるが最小二乗法により得られた実験式は次の如くである。

$$A_2 M_n^{1/2} = 0.078 + 1.82 \times 10^{-4} \cdot M_n^{1/2} \quad \dots\dots(6)$$

次に  $A_2 \cdot M_n / [\eta]$  の値を表2に示す。値にばらつきがあり明確な結論を出し得ないが、ほぼ一定と考えられる。

$$A_2 \cdot M_n / [\eta] = 95 \pm 15 \quad \dots\dots(7)$$

## 5 考 察

共重合体は無水マレイン酸と酢酸ビニルとより構成されている。そこでポリ酢酸ビニル (PVAc) と対応してみた。中島<sup>9)</sup>、松本ら<sup>10)</sup> によると PVAc のアセトン溶液の  $[\eta]$  と数平均重合度  $P_n$  との間には次の関係が成立する。

$$[\eta] = 7.94 \times 10^{-4} P_n^{0.62} \quad \text{中島 } 30^\circ\text{C} \quad \dots\dots(8)$$

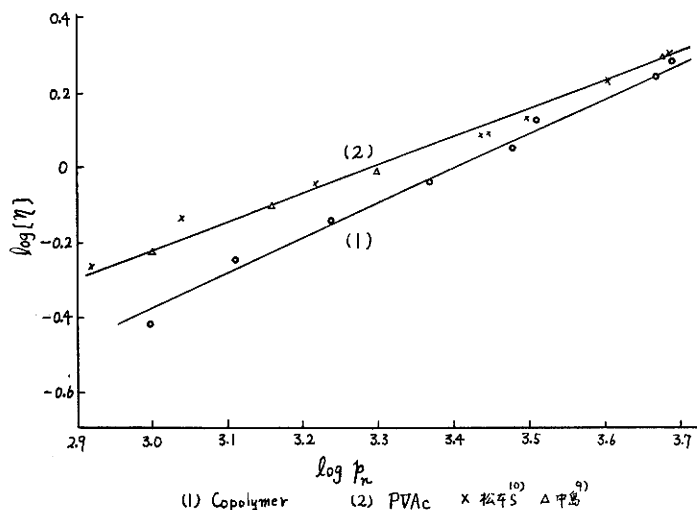
$$[\eta] = 4.10 \times 10^{-4} P_n^{0.72} \quad \text{松本ら } 30^\circ\text{C} \quad \dots\dots(9)$$

他方共重合体のアセトン溶液については次のようになる。

$$[\eta] = 6.54 \times 10^{-4} P_n^{0.94} \quad \dots\dots(10)$$

これらの  $[\eta]$  と  $P_n$  との関係を図7に示す<sup>\*</sup>。低分

<sup>\*</sup> 共重合体は交互共重合体であるので、重合度を  $P$  とすると分子量  $M = P(86 + 98) / 2 = 92P$  となる。



図一 共重合体とポリ酢酸ビニルの比較(アセトン30°C)

子量領域では同一鎖につき共重合の $[\eta]$ はPVAcのそれより小さく、共重合体はより密な系まりになっていると推定される。

そこで次の Stockmayer-Fixman 粘度式<sup>11)</sup>を用いて検討した。

$$\frac{[\eta]}{M_n^{1/2}} = \phi A^2 + 0.51 \phi \cdot B \cdot M_n^{1/2} \quad \dots\dots(11)$$

$$\langle r^2 \rangle_0 = A^2 \cdot M \quad \dots\dots(12)$$

ここに  $\phi$  は定数、 $\langle r^2 \rangle_0$  は非摂動状態における高分子鎖の末端間距離の二乗平均、 $B$  はセグメント間の相互作用をあらわすパラメータである。

もしも(11)式が満足されれば希薄溶液中の共重合体の挙動はAおよびBの二つのパラメータであらわされる。図4に示すように実験結果は(11)式を満足している。(3)(4)(11)式よりAおよびBを算出すると、表3の如くなる。ただし  $\phi$  として  $2.87 \times 10^{21}$  を用いた。同様にPVAcのデータを整理すると図8の如く(11)式が満足され次の実験式が得られる

$$\frac{[\eta]}{M_n^{1/2}} = 1.21 \times 10^{-8} + 2.61 \times 10^{-6} \cdot M_n^{1/2} \quad \dots\dots(13)$$

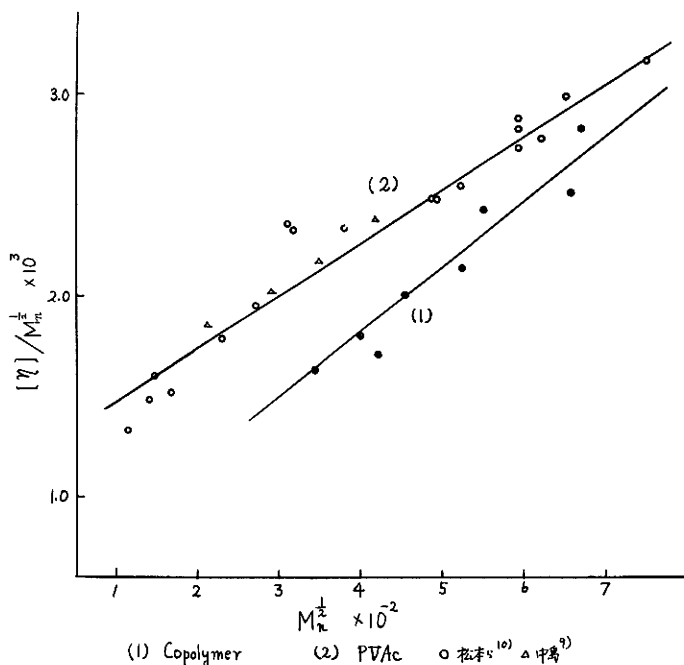
またPVAcの $\theta$ 溶媒中の $[\eta]M_n^{1/2}$ の平均値は  $1.30 \times 10^{-15}$  である。

これより得られたAおよびB値を表3に示す。(12)式より  $\langle r^2 \rangle_0/P$  を算出すると、共重合体では  $3.1 \sim 3.3 \times 10^{-15}$ 、PVAcでは  $4.7 \sim 5.1 \times 10^{-15}$  となる。これより同一鎖長で比較すると、共重合体の  $\langle r^2 \rangle_0$  はPVAcのそれより小さく共重合体は縮まった形態をとっていると推定される。五員環酸無水物基の双極子能率は4.16~4.22で大きく、その強い双極子相互作用が原因であろう。

テトラヒドロフランにくらべアセトン中のB値は大きく共重合体にとってアセトンは良溶媒である。PVAcにくらべ共重合体のB値が大きいのも酸無水物基とアセトンと

表3 AおよびB値

| 溶 媒          | [η] より                                     |   | A <sub>2</sub> より                          |   |
|--------------|--|---|--|---|
|              | A × 10 <sup>9</sup><br>cm/g <sup>1/2</sup> | B × 10 <sup>28</sup><br>ml/g <sup>2</sup> | A × 10 <sup>9</sup><br>cm/g <sup>1/2</sup> | B × 10 <sup>28</sup><br>ml/g <sup>2</sup> |
| 共重合体         |  |   |  |   |
| テトラヒド        | 6.0  | 15.2                                      | 6.6  | 13.1                                      |
| ロフラン         |  |   |  |   |
| アセトン         | 5.8  | 21.1                                      |  |   |
| PVAc         |  |   |  |   |
| アセトン         | 7.5  | 17.8                                      |  |   |
| $\theta$ 溶 媒 | 7.7  | 0   |  |   |

図一 8 PVAcおよび共重合体の $[\eta]/M_n^{1/2}$ と $M_n^{1/2}$ との関係

の相互作用が強いためと思われる。前述の如く $[\eta]$ にはAおよびBが関係し共重合体の $[\eta]$ は低分子量領域でPVAcのそれより小さい。このことは $[\eta]$ に対しAの寄与が著しいことを暗示している。

次に第二ビリアル係数 $A_2$ 、分子量 $M$ 、 $[\eta]$ の間に次の関係が見出されている<sup>(12)(13)(14)</sup>。

$$\frac{A_2 \cdot M}{[\eta]} = \frac{\varphi(z)}{\theta} \quad \dots\dots\dots(13)$$

$$A_2 M^{\frac{1}{2}} = \varphi(z) A^{\frac{1}{2}} + 0.51 \varphi(z) \cdot B \cdot M^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots\dots(14)$$

$$z = 0.330 B A^{-\frac{1}{2}} \cdot M^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots\dots(15)$$

ここに $\varphi(z)$ は $z$ の関数である。

(13)式より $A_2 M / [\eta]$ は $z$ の関数であるが、良溶媒中では一定となるという多くの例が報告されている。<sup>(15)(16)</sup> 本実験でも一定とみなされる。 $\varphi(z)$ が一定であれば(14)式を用いてAおよびB値を算出することができる。(16)(14)式より算出された結果を表3に示す。ここに $\varphi(z)/\theta$ として実測値95を用いた。AおよびB値は粘度よりの値に近く実験結果は妥当であると思われる。しかし測定点にばらつきがあり(13)(14)を用いて算出されたAおよびB値は正確ではない。

次にA値より分子内回転の難易を示す $\sigma$ 値を算出した。

$\sigma$ は次のように定義される。

$$\sigma = A / A_{of} \quad \dots\dots\dots(16)$$

ここに $A_{of}$ は自由回転を仮定したときのA値である。

ビニル系高分子では $A_{of}$ は次のようにあらわされる<sup>(17)</sup>。

$$A_{of} = 3.08 \times 10^{-8} / M_0^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots\dots(17)$$

ここに $M_0$ はセグメントの分子量(PVAcでは86)である。共重合体の $A_{of}$ はBenoit<sup>(18)</sup>がシス1, 4ポリイソブレンに試みた式を応用して算出された。この場

表4  $\sigma$  値

|      | 溶 媒          | $A \times 10^{11}$<br>$\text{cm}^3/\text{g}^{\frac{1}{2}}$ | $A_{of} \times 10^{11}$<br>$\text{cm}^3/\text{g}^{\frac{1}{2}}$ | $\sigma$ |
|------|--------------|--|---|----------|
| 共重合体 | テトラヒドロフラン    | 600  | 244   | 2.46     |
|      | アセトン         | 580  | 244   | 2.38     |
| PVAc | アセトン         | 750  | 332   | 2.26     |
|      | $\theta$ 溶 媒 | 770  | 332   | 2.32     |

合炭素間距離 $1.54 \text{ \AA}$ 、炭素—炭素—炭素角 $109.5^\circ$ とした。得られた $\sigma$ 値を表4に示す。PVAcの値は文献値 $2.25^{(16)}$ 、 $2.10^{(19)}$ にくらべ過大に見積られ数平均分子量を用いた点に問題があるが、両者に大きな相違はない。しかし共重合体の方が幾分大きく立体障害の存することを暗示している。これはかさ高い酸無水物基によるものであろう。

#### 文 献

- 1) R. B. Seymour et. al. Ind. Eng. Chem., 41, 1509 (1948)
- F. R. Mayo. et. al. J. Am. Chem. Soc., 70, 1529 (1948)
- 2) J. D. Ferry et. al. J. Colloid Sci., 6, 429 (1951)
- W. D. Daunhauser et. al. J. physical Chem., 64, 954 (1960)
- 3) K. Monobe Rev. physical Chem. Japan, 30, 138 (1960), 31, 50, 60 (1961)
- 4) M. Nagasawa, S. A. Rice J. Am. Chem. Soc., 82, 5070 (1960)
- 5) J. R. Kuppere J. polymer Sci., A2, 5239 (1964)
- 6) "Landolt-Börnstein "Bd. I, Teil3, Molekeln II, p419 (1951)
- 7) L. M. Minsk et. al. J. Am. chem. Soc., 72, 2648 (1950)
- 8) J. A. Riddick, E. E. Toops "Organic Solvent" 2nd. Ed. (1955) Interscience.
- 9) 中島章夫 高分子化学 6, 451 (1949)
- 10) M. Matsumoto, Y. Ohyanagi, J. polymer Sci., 46, 441 (1960)
- 11) W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. polymer Sci., C1, 137 (1963)
- 12) W. H. Stockmayer Makromol. Chem., 35, 54 (1960)
- 13) M. kurata et. al. J. Chem. phys., 41, 139 (1964)
- 14) H. Sotobayashi, K. Ueberreiter J. polymer Sci., A2, 1257 (1964)
- 15) S. N. Chinai et. al. J. Polymer Sci., 17, 117 (1955)
- 16) A. R. Schultz J. Am. Chem. Soc., 76, 3422 (1954)
- 17) 物理学会編 "高分子の物理" p64 (1963) 朝倉書店
- 18) H. Benoit J. Polymer Sci., 3, 376 (1948)
- 19) 松本昌一、大柳康治 高分子化学 17, 97 (1960)

(昭和42年10月6日受理)